



УДК 621.039

ОБЗОР ПОЛИМЕРНЫХ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УРАНОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**POLYMER RADIATION SHIELDING MATERIALS INCORPORATING DEPLETED URANIUM: AN OVERVIEW**

Калабурдин Алексей Владимирович, студент каф. «Атомные станции и возобновляемые источники энергии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: a.calabourdin@gmail.com Тел.: +7(343)375-97-37

Ташлыков Олег Леонидович, кан-т. техн. наук, доцент каф. «Атомные станции и возобновляемые источники энергии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: otashlykov@list.ru. Тел.: +7(343)375-97-37

Alexey. V. Calabourdin, Student, Department «Nuclear Power Plants and Renewable Energy Sources», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: a.calabourdin@gmail.com. Ph.: +7(343)375-97-37

Oleg L. Tashlykov, Cand. Sci., Associate professor, Department «Nuclear Power Plants and Renewable Energy Sources», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: otashlykov@list.ru. Ph.: +7(343)375-97-37

Аннотация: В докладе представлен обзор публикаций по проблеме использования урана и его соединений в качестве наполнителей в эффективных радиационно-защитных материалах. Обобщены результаты мировых исследований по данной теме.

Abstract: An overview is given for the problem of application of Depleted Uranium as an effective radiation shielding material. A study of worldwide R&D is provided.

Ключевые слова: Обеднённый уран, радиационная защита, гамма-излучение, рентгеновское излучение, полимерный композит, полимер, композиционный материал, термопласт, реактопласт.

Key words: depleted uranium, waste, radiation shielding, radiation protection, gamma-ray protection, X-ray protection, gamma-ray shielding, X-ray shielding, polymer composite, polymer, thermoplastic, thermoset, immobilization, solidification.

ВВЕДЕНИЕ

В Публикации 103 Международной Комиссии по радиационной защите (МКРЗ) от 2007 года подчеркивается усиление принципа оптимизации радиационной защиты, который должен равно применяться ко всем ситуациям облучения при условии ограничений индивидуальных доз и радиационных рисков, а именно: введение граничных доз и рисков для ситуаций планируемого облучения и референтных уровней для ситуаций аварийного облучения и существующего облучения.

Среди способов снижения облучаемости персонала (увеличение расстояния от источника до человека, уменьшение времени пребывания в радиационных полях, снижение мощности дозы излучения от источника) важную роль играет экранирование источника ионизирующего излучения. В

настоящее время использование экранов ограничено небольшим выбором материалов, часто не обладающих удобством использования, что затрудняет их установку и снятие [1].

Для защиты от γ -излучения и рентгеновского излучения применяют защитные экраны, наполнителем которых являются материалы с большим атомным номером и высокой плотностью (железо, свинец, вольфрам и т.д.). В некоторых случаях для защиты (например, рентгеновских кабинетов) используют барит, как добавку в строительные материалы. Наилучшей защитной эффективностью среди традиционных материалов обладают вольфрам, свинец. Однако их стоимость весьма значительна [2].

В свете вышесказанного в качестве эффективного защитного материала можно рассматривать такой

материал как уран. Атомный номер урана больше, чем у вольфрама, а плотность порядка 19 г/см^3 , как и у вольфрама. Также, например, массовый коэффициент ослабления фотонного излучения с энергией 1 MeV для урана составляет $7.896 \cdot 10^{-2}$, в то время как для вольфрама он составляет $6.618 \cdot 10^{-2}$, что говорит о большей экранирующей эффективности урана по сравнению с вольфрамом [17]. Возможно, что материалы с ураном в составе могут быть самыми эффективными материалами, защищающим от проникающего фотонного излучения.

Уран – это природный радиоактивный элемент, который встречается в виде нескольких изотопов, в частности U-238 и U-235. В природе уран встречается в виде оксидов, прежде всего – U_3O_8 . Из урановой руды получают концентрат, который затем, как правило, фторируется для получения UF_6 . Возможность использования урана для контролируемых цепных ядерных реакций в большинстве ядерных реакторов зависит от увеличения доли изотопа U-235 посредством процесса разделения изотопов, называемого обогащением. Обеднённый уран (DU, Depleted Uranium) – это остаточный материал, получаемый как побочный продукт обогащения при производстве уранового ядерного топлива [3].

В результате обогащения урана на данный момент в России накоплено порядка 700 000 тонн обеднённого гексафторида урана (UF_6). Аналогичные количества этого производственного отхода имеются и в США [4].

Обеднённый уран является слабым источником радиации, но очень токсичным и экологически опасным веществом. Более того, его транспортировка в другие места хранения порой невозможна по причинам, связанным с экономичностью и безопасностью. В некоторых случаях для более безопасного хранения и реализации DU осуществляется переработка UF_6 в более стабильные твёрдые оксиды урана. Оксиды обеднённого урана используются в качестве радиоактивной защиты в медицине, в промышленности, а также в военных целях в противотанковых снарядах и в танковой броне. Тем не менее, количество используемого DU незначительно в сравнении с его огромными запасами, размещение которых сопряжено с большими политическими, экологическими и экономическими трудностями [5]. Также в некоторых случаях DU хранится под землёй в тяжёлых минеральных маслах для предотвращения окислации и возможного воспламенения. В результате для такой смеси нельзя применить стандартные методы стабилизации [6].

Так как уран и его оксиды являются ценными ресурсами, наиболее предпочтительным вариантом обращения с DU является его повторное использование. А вследствие своих выгодных физических характеристик DU представляет интерес в качестве радиационно-защитного материала [3].

Защитная эффективность урана связана с его высокой плотностью, однако металлический уран, а также наиболее плотные соединения урана (UO_2) являются химически-нестабильными и в условиях окисления легко трансформируются в менее плотные формы (что в случае соединений урана может привести к снижению прочности материала, изменению размеров и его разрушению, а в случае металлического урана – еще и к возгоранию) [6], [7]. Для использования DU требуется его иммобилизовать. А при использовании металлического урана (который является более плотным, чем урановые соединения), как и при наличии ионов других металлов в составе DU такой наполнитель требуется также химически зафиксировать [6]. Иммобилизация подразумевает создание физического барьера между веществом и окружающей средой. Химическая фиксация предполагает перевод вещества в химически стабильные формы [8]. При этом необходимо предусмотреть возможность переработки иммобилизованного материала для его извлечения, если в будущем в нём появится необходимость [6]. Также необходимо учесть действие радиоактивности на иммобилизующую/химически фиксирующую среду. Традиционные техники обращения с токсичными отходами в данном случае неприемлемы [9].

Одним из вариантов иммобилизации DU в таком случае является трансформация его в форму керамических гранул и использование силикатного покрытия для предотвращения химических реакций с окружающей средой – однако этот вариант является дорогостоящим и технологически сложным [7]. Наиболее оптимальным вариантом является использование DU в составе полимерного композита и иммобилизующей/химически фиксирующей матрицей [6], [9]. Полимерные материалы зарекомендовали себя в качестве радиационной защиты как лёгкие, прочные, эластичные и гибкие в применении [10]. Технологии иммобилизации/химической фиксации отходов посредством создания полимерных композитов имеют доказанную эффективность и являются простыми, доступными, экономичными и применяемыми. Они позволяют создать стабильные материалы, устойчивые к агрессивным условиям с разнообразными

параметрами, и полученные материалы можно относительно легко переработать (например, биоразрушителями или плавлением), что позволяет извлечь наполнитель в случае необходимости или восстановить материал [9], [3]. Полимеризация позволяет получать разнообразные физико-химические свойства материалов, что может помочь скомпенсировать недостатки и раскрыть преимущества наполнителя, в данном случае DU, и изготавливать материалы, оптимизированные под конкретные условия эксплуатации.

Таким образом, если обеднённый уран использовать в качестве наполнителя в полимерной матрице со специально подобранным составом, то полученный полимерный композит может стать высокоэффективным радиационно-защитным материалом, особенно от γ -излучения. Также это позволит эффективно иммобилизовать этот отход безопасным и экономичным образом с возможностью переработки материала и извлечения наполнителя при необходимости.

При создании полимерных композитов с наполнителем на основе DU можно выделить следующие основные критерии для такого материала:

- эффективное экранирование γ -излучения;
- физическая и химическая стабильность (в том числе, при предполагаемых условиях облучения);
- экономичность изготовления, хранения, использования, переработки.

В рамках физической и химической стабильности можно выделить следующие подкритерии:

- иммобилизация/химическая фиксация наполнителя;
- радиационная стойкость;
- прочность;
- коррозионная стойкость;
- огнестойкость;
- устойчивость к биодegradации;
- устойчивость к "выветриванию";
- устойчивость к выщелачиванию;
- устойчивость к окислению.

На основании данных литературных источников [6], [9], [11], [12] предлагается приведённый набор критериев считать базовым для обоснования промышленного применения таких композитов. Также, для более конкретных задач могут иметь значение и другие критерии, например, теплопроводность для экранирования излучения высокоактивных отходов [13].

В ходе исследований российских и зарубежных публикаций было обнаружено лишь 3 варианта полимерных композитов с DU, предлагаемых для использования в качестве радиационно-защитных

материалов, а также сопутствующие технологии изготовления. Все эти варианты разработаны в США, их краткая характеристика приведена ниже:

- патент [14], также известный как DUPoly
- патент [13], также известный как PYRUC
- патент [6], уретановый полимерный композит

DUPoly предполагает инкапсулирование обеднённого урана путем образования гомогенной смеси (механического раствора) обеднённого урана (в частности, в форме порошка/гранул) и расплавленного термопластичного полимера в желаемых геометрических формах. Предпочтительной матрицей является низкоплотностный полиэтилен (LDPE), а наполнителями - соединения UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , UF_4 . Имеются экспериментальные данные по образцам с порошками UO_3 и UF_4 с массовой долей наполнителя до 90% в полиэтиленовой матрице [3], [15]. В рамках проблемы радиационной защиты можно отметить, что для применения такого материала в качестве матрицы предпочтительны более устойчивые к радиации термопластики, т.к. полиэтилен деградирует при больших радиационных нагрузках, хотя возможно и является более дешёвым и доступным [12]. Переработка предполагается простым плавлением термопластической матрицы.

PYRUC (PYRolytic Uranium Compound) предполагает создание композита посредством воздействия высокой температуры и/или давления на материал-предшественник, состоящий, предпочтительно, из микросфер урановых соединений (UO_2 , UC) и связующего материала (в частности, смолы) для получения желаемых геометрических форм. Массовая доля наполнителя предполагается до 80%. Использовать предполагается как термопластичные, так и термореактивные полимеры. Акцент делается на выдающихся термических характеристиках. По экспериментальным данным информации не найдено. Можно предположить, что экспериментальные исследования не были проведены из-за недостатка финансирования [16].

Уретановый полимерный композит с наполнителем из DU предполагает смешивание жидкого изоцианатного мономера, предпочтительно 4,4'-диизоцианатного мономера с жидкой фенольной смолой, предпочтительно фенолоформальдегидной смолой и фосфатного эфира в качестве ингибитора воспламенения. Предполагаются различные способы использования, например, распыление незастывшей смеси на поверхности для предотвращения утечек радиации, а также получение желаемых твёрдых геометрических форм, с массовой долей DU (UO_2 , UO_3 , U_3O_8) до

96%. Особый акцент делается на устойчивости к высокой радиационной стойкости, иммобилизации/химической фиксации DU с примесями нефтепродуктов и ионов. Были проведены эксперименты над вариантами материала, в частности было подтверждено соответствие образцов целому ряду критериев физической и химической стабильности (в т.ч. при мощных дозовых нагрузках) по стандартам ASTM (American Society for Testing and Materials) [6]. Есть основания считать, что, в сравнении с предыдущими материалами, этот является наиболее коммерчески привлекательным.

Как было показано в данном обзоре, использование DU в полимерных композитах в качестве радиационно-защитного материала может представлять некоторый интерес, в том числе с экономической точки зрения. Данная работа призвана служить фундаментом для решения этой задачи в России. Ожидается, что определённую роль в этом сыграют расчётно-экспериментальные исследования Института Реакторных Материалов и Уральского Федерального Университета. Среди потенциально перспективных направлений дальнейших исследований можно обозначить следующие:

- оптимизация состава (матрицы/наполнителя/композита)
- оптимизация технологии изготовления (матрицы/наполнителя/композита)
- проектирование состава композита для специальных условий (экстремальные нагрузки/геометрические ограничения)
- альтернативные варианты применения описываемых композитов, не предусматривающие радиационную защиту (например, в качестве утяжелителей)

В качестве отправной точки исследований в примитивном случае можно ориентироваться на композит DUPoly, т.к. он представляет из себя простой механический раствор с проверенной технологией изготовления и примитивным составом.

В отдельных случаях (при необходимости учета полного спектра факторов) рекомендуется ориентироваться на вариант с уретановым полимерным композитом, т.к. при его проектировании учтены многие нюансы эксплуатации и его качество подтверждено стандартизированными тестами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Русских И.М., Селезнев Е.Н., Ташлыков О.Л., Щеклеин С.Е. Экспериментально-теоретическое

исследование органометаллических радиационно-защитных материалов, адаптированных к источникам излучения со сложным изотопным составом // Ядерная физика и инжиниринг, 2014, том 5, №5, с.449-455

2. Ташлыков О.Л., Щеклеин С.Е., Хомяков А.П., Русских И.М., Селезнев Е.Н. Расчётно-экспериментальное исследование гомогенных защит от гамма-излучения // Ядерная и радиационная безопасность. №3 (77). 2015. С.17-24.

3. DUPoly: Depleted Uranium Polyethylene Encapsulation Bench-Scale Processability and Preliminary Characterization, Paul D. Kalb et al., Brookhaven National Laboratory, 1996

4. Understanding Russia's Uranium Enrichment Complex, Oleg Bukharin, Science and Global Security, 2004, Volume 12, pp. 193-218

5. DUCRETE: A Cost Effective Radiation Shielding Material. W. J. Quapp, W. H. Miller, Spectrum 2000:International Conference on Nuclear and Hazardous Waste Management September 24-28, 2000 Chattanooga, Tn

6. U.S. Pat. No. 20050203229A1 to Soundararajan

7. L.R. Dole and W. J. Quapp, Radiation shielding using depleted uranium oxide in nonmetallic matrices, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., August 2002

8. Waste classification guidelines Part 2: Immobilisation of waste, Environment Protection Authority, 2014

9. The impact of high level gamma radiation on immobilized waste forms in polymeric matrices, R. Soundararajan et al., Remediation, 1997

10. Modern Approaches to Polymer Materials Protecting from Ionizing Radiation, A. I. Wozniak et al., Kurchatov Institute, 2017

11. Guidelines for evaluation of permanence of a stabilization/solidification technology, R. Soundararajan, 1990

12. Polymer-Composite Materials for Radiation Protection, Shruti Nambiar, John T. W. Yeow, 2012

13. U.S. Pat. No. 6372157B1 to A. P. Murray et al.

14. U.S. Pat. No. 6030549A to Paul D. Kalb et al.

15. Feasibility study of DUPoly to recycle depleted uranium, Paul. D. Kalb et al., Brookhaven National Laboratory, 1998

16. Radiation Shielding Using Depleted Uranium Oxide in Nonmetallic Matrices, L. R. Dole et al, Oak Ridge National Laboratory, 2002

17. X-Ray Mass Attenuation Coefficients, J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, National Institute of Standards and Technology, 1996